

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 38 28 098.1  
22 Anmeldetag: 18. 8. 88  
43 Offenlegungstag: 8. 3. 90

*Paar 5*  
*LH 4*

DE 3828098 A1

11 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

74 Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

72 Erfinder:

Philipp, Gottfried, Dr., 8150 Holzkirchen, DE;  
Seiferling, Bernhard, Dr., 8758 Goldbach, DE;  
Schmidt, Helmut, Dr., 8705 Zillingen, DE; Kaiser,  
Alfred, Dr., 8702 Kist, DE; Hofmann, Klaus, 8700  
Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren und Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien

Zur Herstellung von kratzfesten Materialien bringt man  
eine Zusammensetzung, die erhalten worden ist durch hy-  
drolytische Polykondensation mindestens einer Aluminium-  
verbindung, mindestens eines organofunktionellen Silans  
und gegebenenfalls einer oder mehrerer anorganischer  
Oxidkomponenten, auf ein Substrat auf oder unterwirft die-  
se Zusammensetzung einem Formgebungsverfahren, wor-  
auf man sie z. B. durch Erhitzen härtet.

DE 3828098 A1

## Beschreibung

Zahlreiche Gegenstände müssen kratzfest sein bzw. mit kratzfesten Beschichtungen versehen werden, da eine Kratzempfindlichkeit keinen praktischen Einsatz oder nur kurze Einsatzzeiten ermöglichen würde. Viel bekannte kratzfeste Beschichtungsmaterialien bringen zumeist keine ausreichende Verbesserung, da sie entweder nicht kratzbeständig genug sind oder aber keine ausreichende Haftung bei geeigneter Schichtdicke auf dem Substrat besitzen. Daneben sind oft lange Aushärtungszeiten erforderlich.

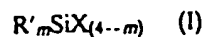
In der EP-A-1 71 493 wird ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen beschrieben, bei dem ein Lack, der erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation einer Titan- oder Zirkonverbindung und eines organofunktionellen Silans sowie gegebenenfalls eines schwerflüchtigen Oxids eines Elements der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems oder einer Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen ein derartiges Oxid bildet, mit unterstöchiometrischen Mengen an Wasser und anschließende Zugabe einer Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist, auf ein Substrat aufgebracht und gehärtet wird.

Obwohl dieses Verfahren zu Beschichtungen führt, die bezüglich vieler Eigenschaften, z. B. Kratzfestigkeit und Transparenz sehr zufriedenstellende Ergebnisse liefern, sind diese Beschichtungen für eine Reihe von Anwendungen noch verbesserungsbedürftig.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien bereitzustellen, die Beschichtungen bzw. Formkörper liefern, die hinsichtlich ihrer Wasserdampfdurchlässigkeit, Licht- und UV-Stabilität und Haftung auf Substraten verschiedenster Art verbessert sind, ohne daß dadurch Einbußen bei anderen Eigenschaften, wie z. B. Kratz- und Abriebfestigkeit oder optische Eigenschaften, hingenommen werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Zusammenstellung, die erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von

a) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel I



in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $-NR''_2$  ( $R'' = H$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $R'$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-NR''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 25 bis 95 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

b) mindestens einer Aluminiumverbindung der Summenformel II



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure, in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; und gegebenenfalls

c) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppe Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente, in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge, entweder

(i) durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, weiterkondensiert und daraufhin auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft; und/oder

(ii) auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft, in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert; und anschließend härtet.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die auf diese Weise erhaltenen Materialien, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehenen Substrate, und die durch Vorkondensation bzw. Weiterkondensation erhältlichen

chen Zusammensetzungen.

Für die vorstehend angegebenen allgemeinen Formeln gilt:

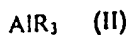
Alkylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl, Octadecyl und Cyclohexyl.

Alkenylreste und Alkynylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einer C-C-Doppel- bzw. Dreifachbindung und insbesondere niedere Alkenylreste und Alkynylreste wie Vinyl, Allyl, 2-Butenyl, Ethinyl und Propargyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkenylaryl-, Arylalkenyl-, Alkynylaryl-, Arylalkinyl- und die substituierten Aminoreste oder Amidreste leiten sich z. B. von den vorstehend genannten Alkyl-, Alkenyl-, und Alkynylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek- und tert-Butoxy, Isobutoxy,  $\beta$ -Methoxyethoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl, Toly und Styryl. Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Hydroxyphenyl, Biphenyl und Naphthyl, wobei Phenyl besonders bevorzugt wird.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z. B. Halogenatome, niedere Alkyl- oder Alkoxyreste und Nitrogruppen. Hierbei werden Halogenatome (z. B. F, Cl, Br), insbesondere Fluoratome, die dem Endprodukt hydrophobe Eigenschaften und insbesondere gute Schweißwasserbeständigkeit verleihen können, bevorzugt. Als besonders vorteilhaft haben sich in diesem Zusammenhang halogenierte, insbesondere fluorierte Silane der Formel I erwiesen.

Unter den Halogenen die direkt an das Zentralatom gebunden sind, sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt. Erfindungsgemäß verwendbare Aluminiumverbindungen sind insbesondere solche mit der Summenformel



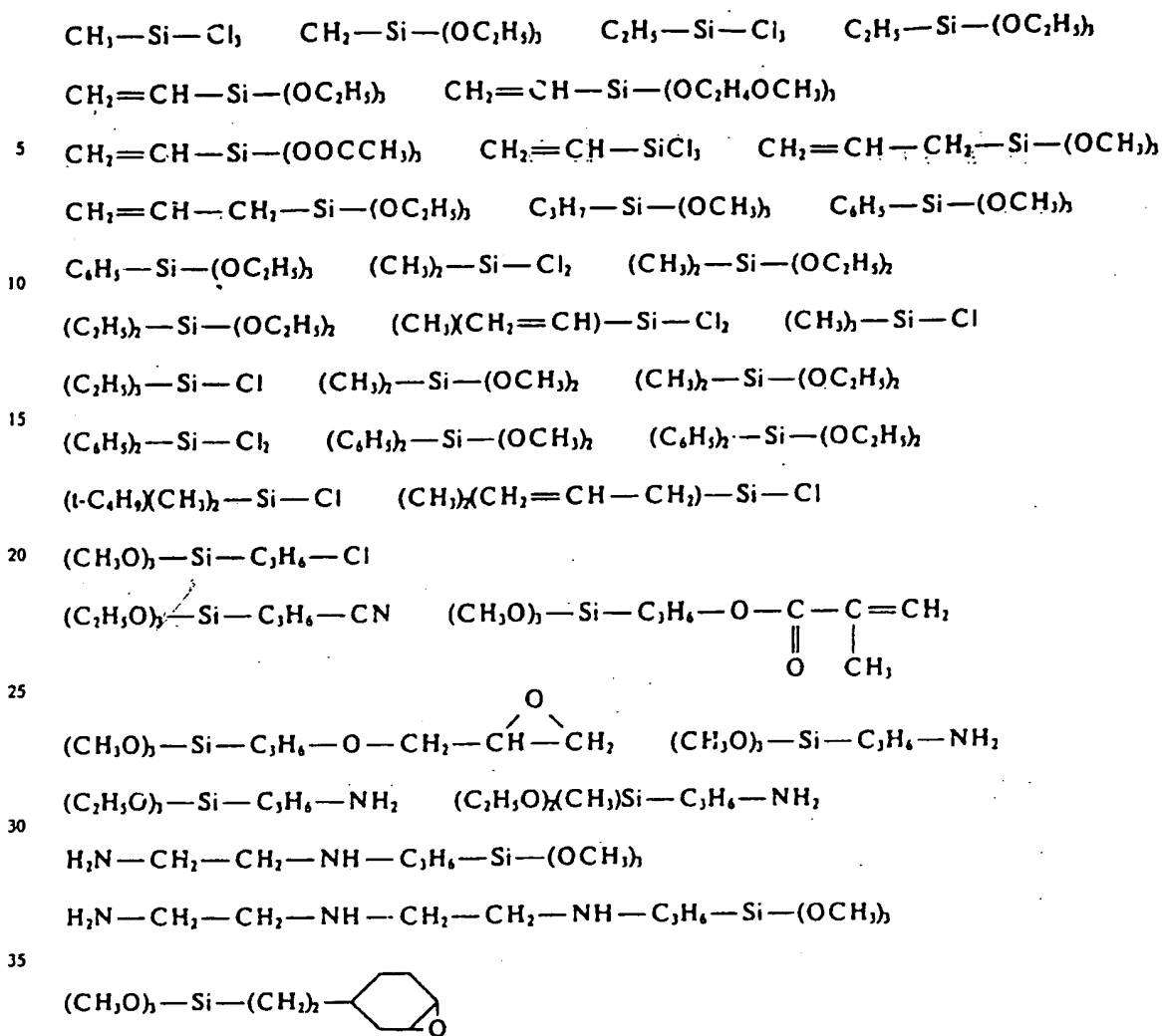
in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können. Die Anwesenheit eines Chelatliganden wird insbesondere dann bevorzugt, wenn zwei oder drei gleiche Reste R zu einer gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  sehr reaktiven Verbindung  $\text{AlR}_3$  führen und dadurch die Kontrolle der Hydrolysereaktion und die Vermeidung von Ausfällungen erschweren würden. Beispiele für solche Reste R sind Halogen und Alkyl. Auch für  $\text{R} = \text{OH}$  ist die Verwendung eines Chelatliganden vorteilhaft. Gängige Chelatliganden sind z. B. Acetylaceton und Acetessigsäureethylester.

Auch Al-Salze anorganischer und organischer Säuren, wie z. B.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure können erfindungsgemäß Verwendung finden. In diesem Fall empfiehlt sich ebenfalls die Komplexbildung mit einem Chelatliganden.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Aluminiumverbindungen sind  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-sek-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ , Aluminiumformiat, Aluminiumacetat und Aluminiumoxalat sowie die entsprechenden (teilweise) chelatisierten Verbindungen, wie z. B. die Acetylacetonate. Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z. B.  $\text{Al}(\text{O-sek-C}_4\text{H}_9)_3$  und  $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$  werden besonders bevorzugt.

Bei den organofunktionellen Silanen kann die Gruppe R' gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefelatom oder -NR"-Gruppen unterbrochen sein.

Spezielle Beispiele für geeignete organofunktionelle Silane sind:



40 Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Vorzugsweise ist in den Silanen der allgemeinen Formel  $\text{Index } m = 1$ . Bei höheren Werten von  $m$  besteht die Gefahr, daß die Härte des Materials abnimmt, falls zuviel derartiges Silan eingesetzt wird.

45 Anstelle der monomeren Ausgangsilane können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d. h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6. Entsprechendes gilt für die Aluminiumkomponente (b) und die Komponente (c). Gegebenenfalls kann auch ein Oligomeres eingesetzt werden, das voneinander verschiedene Zentralatome aufweist.

Als Komponente (c) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems mit Ausnahme von Al eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die Komponente (c) von folgenden Elementen ab: Erdalkalimetalle, wie Mg und Ca; B, Si, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und/oder V, wobei B, Si, Sn, Zn und P besonders bevorzugt sind. Auch die Lanthaniden und Actiniden können gegebenenfalls eingesetzt werden.

Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  und  $SnO_2$  besonders bevorzugt. Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z. B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich z. B. Halogenide, wie  $SiCl_4$ ,  $HSiCl_3$ ,  $SnCl_4$  und  $PCl_5$ , und Alkoxide wie  $Ca(OR)_2$ ,  $Si(OR)_4$ ,  $Sn(OR)_4$  und  $V(OR)_5$ , wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z. B. Acetate, wie Siliciumtetraacetat, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 40 bis 90, insbesondere 40 bis 80, und besonders bevorzugt 70 bis 80 Mol-% der Komponente (a), 10 bis 40, insbesondere 10 bis 30, und besonders bevorzugt 15 bis 25 Mol-% der Komponente (b) und höchstens 50, insbesondere höchstens 40 Mol-% der Komponente (c).

Zur Herstellung des Lacks werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mischungsverhältnis mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse aller eingesetzten hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert. Diese unterstöchiometrische Wassermenge wird vor-

zugsweise so zugesetzt, daß lokale Überkonzentrationen und dadurch verursachte Ausfällungen (von z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) vermieden werden. Dies kann z. B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbelasteten Adsorbentien, z. B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z. B. 90%igem Ethanol, oder Salzhydraten, z. B.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , geschehen. Ein anderer Weg ist die Wasserführung durch ein System, das Komponenten enthält, die miteinander reagieren und dabei langsam Wasser freisetzen, wie dies z. B. bei der Esterbildung aus Alkohol und Säure der Fall ist (ccc = chemically controlled condensation).

Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Kondensationskatalysators. Gegebenenfalls, insbesondere dann, wenn eine der Kondensationen (a) bis (c) stark unpolar ist (z. B. ein Silan mit  $\text{R}' = \text{Aryl}$ ), kann ein mit Wasser zumindest teilweise mischbares organisches Lösungsmittel angewandt werden, z. B. ein aliphatischer Alkohol, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether, wie Dimethoxyethan, ein Ester, wie Dimethylglykolacetat, oder ein Keton, wie Aceton oder Methyläthylketon. n-Butanol wird als Lösungsmittel bevorzugt. Eventuell während der Vorkondensation zugesetztes oder gebildetes Lösungsmittel wird vorzugsweise nicht abgedampft, sondern das Reaktionsgemisch wird als solches zur Weiterkondensation eingesetzt.

Als Kondensationskatalysatoren eignen sich Protonen oder Hydroxyliationen abspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, sowie organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z. B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z. B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z. B. bis zu 3 Mol/Liter betragen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn bereits eine der Reaktionskomponenten (a) bis (c) als Kondensationskatalysator wirkt. Hier sind insbesondere die Silane (a) zu nennen, die einen oder mehrere Reste  $\text{R}'$  aufweisen, die mit basischen Gruppen, z. B.  $-\text{NH}_2$ , substituiert sind. So haben sich z. B. Aminoalkylsilane für diese Zwecke sehr bewährt. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind  $\gamma$ -Aminopropylsilane, insbesondere  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan. Die Verwendung derartiger Verbindungen als Reaktionskomponenten hat den zusätzlichen Vorteil, daß dadurch eine entscheidende Verbesserung der Haftung der Zusammensetzung auf verschiedenen Substraten, z. B. Kunststoff, Metall, Glas, und gleichzeitig eine deutliche Steigerung der Kratz- und Abriebfestigkeit beobachtet werden kann. Derartige, als Kondensationskatalysator wirkende Reaktionskomponenten können entweder alleine oder in Kombination mit den üblichen, oben erwähnten Kondensationskatalysatoren verwendet werden.

Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $0$  bis  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels kann die Vorkondensation auch bei Temperaturen bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erfolgen, wird jedoch auch hier vorzugsweise bei  $0$  bis  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Gegebenenfalls kann man zunächst eine oder mehrere Ausgangskomponenten oder einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die restlichen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend nach dem Verfahren der Vorkondensation oder Weiterkondensation kokondensieren.

Die anschließende hydrolytische Weiterkondensation des Vorkondensats erfolgt in Gegenwart von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise, z. B. zu mindestens 80%, insbesondere mindestens 90%, die Hydrolyse der noch verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt. Bevorzugt wird ein Wasserüberschuß, bezogen auf die noch vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, eingesetzt. In einer aus praktischen Gründen bevorzugten Ausführungsform wird zur Weiterkondensation die Wassermenge eingesetzt, die zur vollständigen Hydrolyse der ursprünglich eingesetzten Ausgangskomponenten stöchiometrisch erforderlich wäre (das bereits eingesetzte Wasser bleibt dabei also unberücksichtigt).

Um Ausfällungen so weit wie möglich zu vermeiden, wird es besonders bevorzugt, die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z. B. in drei Stufen, durchzuführen. Dabei wird in der ersten Stufe z. B. 1/10 bis 1/20 der zur Hydrolyse stöchiometrisch benötigten Wassermenge zugegeben. Nach kurzem Rühren folgt die Zugabe von 1/5 bis 1/10 der stöchiometrischen Wassermenge und nach weiterem kurzen Rühren wird schließlich eine stöchiometrische Wassermenge zugegeben, so daß am Schluß ein leichter Wasserüberschuß vorliegt.

Die Weiterkondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines der vorstehend genannten Kondensationskatalysatoren, wobei ebenfalls flüchtige Verbindungen und Reaktionskomponenten (a) bevorzugt sind. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z. B. bis zu 5 Mol/Liter betragen.

Bei der Weiterkondensation kann gegebenenfalls auch eines der vorstehend genannten organischen Lösungsmittel anwesend sein oder zugesetzt werden, wobei während der Vor- und Weiterkondensation gebildetes Lösungsmittel oder zur Vor- oder Weiterkondensation eventuell zugesetztes Lösungsmittel nach beendeter Weiterkondensation vorzugsweise nicht abgedampft wird.

Das Vorkondensat reagiert aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit mit Wasserdampf und kann daher auch in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert werden. In diesem Fall kann ganz oder teilweise auf die Zugabe von weiterem Wasser zum Kondensat verzichtet werden.

Die Weiterkondensation erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0$  bis  $30^\circ\text{C}$ .

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen der erhaltenen Zusammensetzung auf  $40$  bis  $80^\circ\text{C}$  ohne Abdampfen des Lösungsmittels eine Stabilisierung ihrer Viskosität erzielt wird; d. h. die Viskosität bleibt nach erfolgter Polykondensation über längere Zeit im wesentlichen konstant.

Die Zusammensetzung ist nach dem Vorkondensieren bzw. nach dem Weiterkondensieren als solche verwendungsfähig. Gegebenenfalls können jedoch übliche Additive zugesetzt werden, z. B. organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel (Farbstoffe oder Pigmente), UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel oder Oxidationsinhibitoren.

Die Verarbeitung der Zusammensetzung muss innerhalb einer bestimmten Topfzeit erfolgen. Diese hängt stark von der Art und Menge der verwendeten Komponenten (a) bis (c) ab und kann z. B. 1 Tag, eine Woche oder sogar länger betragen.

Für Beschichtungszwecke werden übliche Beschichtungsverfahren angewandt, z. B. das Tauchen, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Erfindungsgemäß wird die Herstellung von Beschichtungen zwar bevorzugt, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können aber auch durch andere Verfahren, wie z. B. Gießen, Spritzgießen, Strangpressen, verformt werden. Dazu bedient man sich üblicher Formgebungsverfahren, wie z. B. Gießen, Spritzgießen, Strangpressen.

Als Substrate für Beschichtungen eignen sich beliebige Werkstoffe, z. B. Metalle (insbesondere Messing, Aluminium), Kunststoffe, Keramik, Glas, Papier oder Holz. Auch die Form des Substrats kann beliebig gewählt werden. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden mit (kratzempfindlichen) Kunststoffen erzielt, z. B. Polyacrylaten, Polycarbonaten, Polymethacrylaten, insbesondere mit Poly(diethylenglykol-bis-allylcarbonat). Gegebenenfalls verleihen die erfindungsgemäßen hergestellten Beschichtungen den Substraten u. a. eine höhere Verschleißfestigkeit.

Die Beschichtung wird in Schichtdicken von z. B. 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 2 bis 30  $\mu\text{m}$  und insbesondere bis 15  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Gegebenenfalls kann das Substrat vor Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtung mit einer Haftvermittler- oder Primerschicht grundiert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine Oberflächenvorbereitung der zu beschichtenden Substrate durchgeführt, z. B. Aushärten (z. B. bei PMMA), Auslaugen oder Einwirkung einer elektrischen Entladung (Corona, Niederfrequenz, Hochfrequenz), Aushärten, insbesondere Fluorierung, der Oberfläche kann sich besonders bei Beschichtung von Kunststoffen als vorteilhaft erweisen.

Die aufgetragene oder einem Formgebungsverfahren unterworfenen Zusammensetzung wird anschließend ausgehärtet, indem man sie z. B. wärmebehandelt. Zur Aushärtung genügt im allgemeinen ein einziges Mal 1 Stunde dauerndes Erhitzen auf eine Temperatur von bis zu 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C und insbesondere z. B. bis zu 2 Stunden. Über die Temperaturführung bei Weiterkondensation und Härtung können die Eigenschaften der Beschichtung oder des Formkörpers noch in gewissen Rahmen variiert werden. So kann man z. B. zunächst eine relativ niedrige Temperatur wählen und in einer zweiten Stufe die Temperatur erhöhen. Alternativ dazu kann man z. B. von Anfang an auf eine Temperatur am oberen Ende der angegebenen Bereiche erhitzen. Im Falle von Beschichtungen kann auch eine Mehrfachbeschichtung erfolgen. Dazu sollte jedoch vor Auftreten der letzten Schicht nicht vollständig gehärtet werden, sondern nur teilweise (z. B. Erhitzen für (jeweils) 5 bis 15 Minuten).

Zusätzlich zum oder statt des Erhitzens ist z. B. auch eine Härtung durch Bestrahlung (z. B. mit einem (IR)-Laser) möglich.

Falls das Vorkondensat oder die weiterkondensierte Zusammensetzung aufgrund der Verwendung entsprechender Ausgangskomponenten polymerisierbare Gruppen enthält, kann die aufgetragene Lackschicht zusätzlich auch photochemisch gehärtet werden, z. B. mit UV-Strahlen. In diesem Fall werden der Lackformulierung vorzugsweise Photoinitiatoren zugesetzt. Für diesen Zweck bekannte Photoinitiatoren sind z. B. die unter den Warenzeichen Irgacure® und Darocur® im Handel erhältlichen. Auch sonst kann sich eine chemische und/oder physikalische Nachbehandlung der Beschichtung bzw. des Formkörpers als vorteilhaft erweisen. Hier wäre insbesondere die Behandlung mit (energiereicher) Strahlung (UV, Laser, IR, Mikrowellen etc.) zu nennen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Materialien zeigen eine gute Kratzfestigkeit. Erfindungsgemäß beschichtete Substrate weisen eine gute Haftung zwischen Substratoberfläche und Beschichtung auf. Außerdem zeigen die Beschichtungen eine gute Witterungsbeständigkeit (Beständigkeit gegen UV-Strahlung und salzhaltige Sprühnebel, geringe Wasserdampfdurchlässigkeit) und eignen sich deshalb besonders gut zum Schutz von Materialien im Außenbereich, z. B. von Kunststoffen und Metallen (Korrosionsschutz z. B. bei Messing). Auch die Elastizität der Beschichtungen ist sehr zufriedenstellend. Ebenso zeichnen sich erfindungsgemäß erhaltene Beschichtungen durch eine hohe optische Qualität aus, was sie z. B. zur Verwendung bei optischen Abbildungssystemen, wie z. B. (Brillen-)Linsen geeignet macht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

94,5 g  $\gamma$ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan, 11 g  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan, 57,5 g Propyltrimethoxysilan und 49 g Aluminiumsekundärbutylat werden in einem 3-Halskolben 5 Minuten unter Eiskühlung gerührt. Anschließend werden 3,4 g destilliertes Wasser langsam zu der Mischung getropft und die Mischung wird 5 Minuten gerührt. Danach werden 6,8 g destilliertes Wasser der Mischung zugeführt und 15 Minuten lang gerührt. Schließlich werden 54 g Wasser zu der Mischung gegeben und die Mischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Um aus dem Reaktionsgemisch ein beschichtungsfähiges System zu erhalten, werden zu der Mischung 0,8 g eines Verlaufmittels und 100 g n-Butanol als Lösemittel gegeben. Es entsteht eine klar, niedrigviskose Lösung. Die Beschichtungslösung wird im Tauchverfahren auf eine PMMA-Platte aufgetragen und bei 90°C ausgehärtet. Die auf diese Weise hergestellte Beschichtung ist klar und transparent und weist nur sehr geringe Streulichtverluste auf. Sie zeichnet sich weiterhin durch eine hohe Oberflächenhärte und Abriebfestigkeit sowie eine gute Schweißwasser- und Lichtbeständigkeit bei gleichzeitig guten elastischen Eigenschaften aus.



## Beispiel 2

57,7 g Phenyltrimethoxysilan werden in 31,3 g n-Butanol gelöst. Anschließend gibt man bei Raumtemperatur 4,32 g 0,01 n  $\text{NH}_3$  zu und rührt 10 min lang. Nach der Zugabe von 85,6 g  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 8,8 g  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan und 39,4 g Aluminiumsekundärbutoylat wird das Rühren für weitere 5 min fortgesetzt. Daran schließt sich das Zutropfen von 6,2 g  $\text{H}_2\text{O}$  unter Eiskühlung an, worauf 15 Minuten gerührt wird. Schließlich werden 49,7 g  $\text{H}_2\text{O}$  unter Eiskühlung zur Reaktionsmischung getropft, gefolgt von 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Nach Zugabe eines Lacklösemittels und eines Verlaufmittels wird ein beschichtungsfähiges System erhalten.

## Beispiel 3

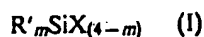
5,9 g Vinyltrimethoxysilan, 28,3 g  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 9,81 g Aluminiumsekundärbutoylat werden unter Eiskühlung gerührt. Zu dieser Mischung werden langsam 0,88 g 0,1 n NaOH zutropft, worauf man 5 min rührt und dann 1,76 g 0,1 n NaOH unter Eiskühlung zutropft, gefolgt von erneutem 5minütigem Rühren. Schließlich werden 14,4 g 0,1 n NaOH langsam zutropft, worauf die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt wird.

Nach Zugabe eines Lacklösemittels und eines Verlaufmittels wird ein beschichtungsfähiges System erhalten.

## Patentansprüche

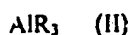
1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung, die erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von

a) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel I



in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $-\text{NR}''_2$  ( $\text{R}'' = \text{H}$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $\text{R}'$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkynylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-\text{NR}''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 25 bis 95 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

b) mindestens einer Aluminiumverbindung der Summenformel II



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure, in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; und gegebenenfalls

c) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppe Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente, in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge, entweder

(i) durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, weiterkondensiert und daraufhin auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft; und/oder

(ii) auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft, in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert; und anschließend härtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als Lack verwendet wird, der auf ein Substrat aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der kratzfesten Materialien, bezogen auf Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 40 bis 90 Mol-%, insbesondere

40 bis 80 M 1-% der Komponente (a), 10 bis 40 M 1-%, insbesondere 10 bis 30 M 1-%, der Komponente (b) und höchstens 50 Mol-% der Komponente (c) verwendet worden sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiterkondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt worden ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vorkondensation eingesetzte Wassermenge mittels feuchtigkeitshaltiger Adsorbentien, wasserhaltiger organischer Lösungsmittel, Salzhydraten oder wasserbildender Systeme eingetragen worden ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratoberfläche vor der Aufbringung des Lacks mit einem Primer behandelt, ausheizt, auslaugt und/oder einer elektrischen Entladung aussetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusammensetzung durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C und/oder durch Behandlung mit Strahlung, vorzugsweise IR- oder Mikrowellen, härtet.

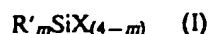
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die gehärtete Zusammensetzung chemisch und/oder physikalisch, vorzugsweise mit Laser-(UV)-Strahlung, nachbehandelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man der Zusammensetzung übliche Additive, wie organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel und Oxidationsinhibitoren, einverleibt.

10. Kratzfeste Materialien, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehene Substrate, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 9.

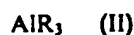
11. Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, von

a) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel I



in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $-NR''$ ; ( $R'' = H$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $R'$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-NR''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 25 bis 95 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

b) mindestens einer Aluminiumverbindung der Summenformel II



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure,

in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; und gegebenenfalls

c) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxiden eines Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente, in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, weiterkondensiert worden ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie übliche Additive, wie organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel oder Oxidationsinhibitoren enthält.